

FORMING METHOD OF SILICON OXIDE FILM

Patent Number: JP6267938
Publication date: 1994-09-22
Inventor(s): YONEDA KENJI
Applicant(s): MATSUSHITA ELECTRON CORP
Requested Patent: ■ JP6267938
Application Number: JP19930050774 19930311
Priority Number(s):
IPC Classification: H01L21/316; H01L21/31
EC Classification:
Equivalents: JP3262621B2

Abstract

PURPOSE:To form a silicon oxide film in excellent insulation breakdown voltage, reliability upon insulation breakdown, interface level density and fixed charge density.

CONSTITUTION:2-3wt% of trans 1, 2 dichloroethylene is added to oxidative atmosphere to getter the impurities 23 such as a heavy metal and alkali, ions, etc., as well as to etch away a natural oxide film 22 containing the impurities existing on the surface of a silicon substrate 21 so that the surface thereof may be cleaned up to form a high quality silicon oxide film 24 on the cleaned up silicon substrate 21.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-267938

(43)公開日 平成6年(1994)9月22日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 L 21/316
21/31

識別記号

庁内整理番号

S 7352-4M

E

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-50774

(22)出願日 平成5年(1993)3月11日

(71)出願人 000005843

松下電子工業株式会社

大阪府高槻市幸町1番1号

(72)発明者 米田 健司

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電子
工業株式会社内

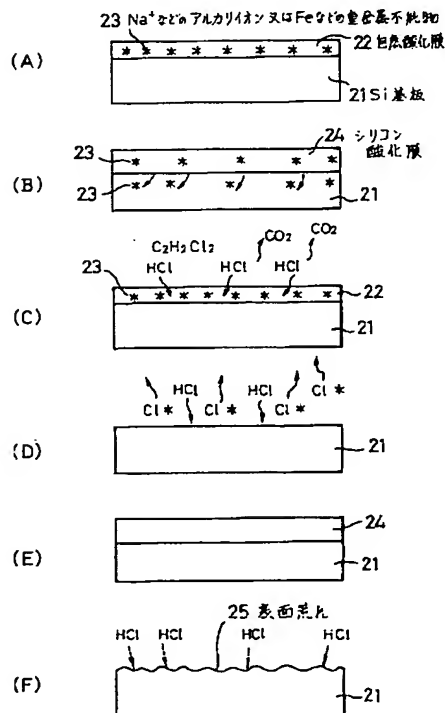
(74)代理人 弁理士 武田 元敏

(54)【発明の名称】 シリコン酸化膜の形成方法

(57)【要約】

【目的】 絶縁破壊耐圧、絶縁破壊信頼性、界面準位密度、固定電荷密度に優れたシリコン酸化膜を形成する。

【構成】 酸化性雰囲気中に2～8重量%のトランス1,2ジクロロエチレンを添加することにより、重金属およびアルカリイオンなどの不純物23をゲッタリングするとともに、シリコン基板21の表面に存在する不純物23を含んだ自然酸化膜22をエッチングすることにより、シリコン基板21の表面を清浄化し、清浄なシリコン基板21に高品質のシリコン酸化膜24を形成する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 単結晶シリコン基板を酸化性雰囲気とトランス1, 2ジクロロエチレンの混合雰囲気により熱酸化し、シリコン酸化膜を形成することを特徴とするシリコン酸化膜の形成方法。

【請求項2】 前記トランス1, 2ジクロロエチレンの酸化雰囲気中の酸素に対する含有量は、シリコン基板上の自然酸化膜厚が0.5~1nmの範囲では2.0~8.0重量%であり、シリコン基板上の自然酸化膜厚が1.0~1.4nmの範囲では2.0~14重量%であることを特徴とする請求項1記載のシリコン酸化膜の形成方法。

【請求項3】 前記トランス1, 2ジクロロエチレンの添加はシリコン酸化膜厚が5nmに成長するまで添加し、

Na⁺などのアルカリ汚染やFe, Cu, Ni, Crなどの重金属汚染が少なく、

【0004】 高信頼性で絶縁破壊耐圧の高いシリコン酸化膜が要求されている。特に、素子の微細化に伴い、従来は問題にならなかったレベルの汚染や、その他の要因による電荷トラップ、界面準位密度、表面準位などが顕

ところで、Na⁺, K⁺, Ca⁺などのアルカリ金属イオンは酸化膜中では、

【0006】 可動イオンとして振る舞い、酸化膜に電界が印加されることにより酸化膜中を容易に移動し、これにより酸化膜中の電荷の分布が変化する。このため、MOS (金属/酸化膜/シリコン) デバイスにおいては、閾値電圧が不安定となる原因となる。

【0007】 また、このような可動イオンがシリコン表面に存在すると、正常な酸化膜の成長を阻害し、絶縁耐圧の低い酸化膜が形成されてしまう。また、Fe, Cu, Ni, Crなどの重金属は酸化などの熱処理により、シリコン中へ拡散し、結晶欠陥の原因となる。特に、酸化性雰囲気中においてはOSF (酸素誘起積層欠陥) 発生の最大の原因となる。これらの結晶欠陥はPN接合の逆方向耐圧を大幅に劣化させ、リーク電流を増加させる要因となる。

【0008】 さらに重金属がシリコン表面に存在すると、シリコン酸化膜の成長を阻害し、絶縁耐圧の低下と

てきた。この技術によればNa⁺などのアルカリイオンはCl⁻により、NaClの

【0012】 ごとき塩化物の形で電気的に不活性にするとともに、蒸気圧の高い物質に変化させることで蒸発させてしまう効果があることが報告されている(電気化学

1973年 41巻 466頁~475頁, ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサエティー 1972年 119巻 388頁~392頁(J. Electrochemical Society, 119, p. 388~392, 1972), ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサエティー1972年 119巻 223頁~225頁(J. Electrochemical Society, 119, p. 223~225, 1972), ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサエティー 1975年122巻 436頁~439頁(J. Electrochemical Society, 122, p. 436~439, 1975))。

【0013】 また、重金属に対しても塩化物を形成し、電気的に不活性にする効果があることが知られている。

2

以後は添加を行わないことを特徴とする請求項1または2記載のシリコン酸化膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、シリコン酸化膜の形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、VLSIの高集積化、大容量化に伴い、それに使用されるゲート酸化膜をはじめとするシリコン酸化膜も薄膜化している。また、シリコン酸化膜では

【0003】

【外1】

著にデバイス特性に影響を与えることが問題になってきている。

【0005】

【外2】

信頼性の低下を引き起こす。また、シリコン酸化膜中に

電荷トラップが存在すると、酸化膜自身の絶縁破壊耐圧の劣化や、MOS構造におけるホットキャリア耐性の劣化などの問題も発生する。

【0009】 また、酸化膜界面の界面準位や表面準位が存在すると、微小なリーク電流や、ホットキャリア耐性の劣化および閾値電圧の変動を招来し、バイポーラデバイスにおいては電流増幅率の低下やリーク電流の増大を引き起こす。

【0010】 したがって、これらの問題に対処するためゲッタリング技術として、塩素、塩酸、トリクロロエチレンを含む酸化性雰囲気でのシリコン酸化膜の形成が行われ

【0011】

【外3】

また、絶縁耐圧に対しても効果があることが報告されている(ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサエティー 1985年 132巻 12番3052頁~3053頁(J. Electrochemical Society, vol. 132, No. 12, p. 3052~3053, 1985))。これらの技術では数%~数十%の流量%の塩素、塩化水素ガス、トリクロロエチレンを酸素とともに流しながら酸化を行うものである。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】 塩素や塩化水素ガスを作用しながら、MOSデバイスのドレイン領域およびフローティングゲート電極の形成を用いる酸化では、通常これらの薬品はガスで供給されるため、酸化を行う酸化炉のプロセスチェューブの位置までステンレス配管等の配管により反応チェューブ内に導入してやる必要がある。

3

【0015】通常、塩素および塩化水素ガスは有毒である上、腐食性が著しく高い。このため、ガスの取扱いには細心の注意を必要とする。万が一、これらのガスが漏洩した場合は、重大な事故につながる危険性がある。また、これらの腐食性のガスの配管には加圧ガスであり、その毒性、腐食性を考慮すれば非常に高価なステンレス配管を使用せざるを得ない。

【0016】また、ガスを用いるため、ボンベボックスや種々の安全上、防災上の施設が必要となる上、ガスボンベの交換には常に危険が伴う。また、配管を耐腐食性のステンレスにしても、塩素ガスや塩化水素ガスに対して時間の経過とともに徐々に腐食が進行することは否定できず、このような場合、塩素または塩化水素ガス中に重金属の不純物を含んだものをプロセスチューブ内に送ることになる。すなわち、いかに塩素または塩化水素ガスに高純度のものを使用してもユースポイントにおける純度は低くなり、これにより本来、塩素または塩化水素添加酸化の持っている効果を十分に発揮することができない。

【0017】このような問題を回避するためには、取扱いの比較的容易な有機塩素化合物の使用が考えられる。しかし、有機塩素化合物については種々の化合物が考えられる。したがって、一般に有機塩素化合物であれば蒸気塩素または塩化水素の代用として使用できるとは言い難い。例えば、有機塩素化合物であるトリクロロエチレンは従来から油脂洗浄に用いられているが、近年、その有毒性が指摘されており、発ガン性および土中に侵入した場合の水質汚染の点から、その使用に対しては厳しく規制されており、使用が非常に困難になっている。

【0018】また、最近ではこれらの有機塩素が成層圏のオゾン層を破壊し、環境破壊につながることから有機塩素の使用を制限する動きもある。有機塩素は空気中で

基板付近に存在する Na^+ などのアルカリイオンおよびFe, Cu, Ni, Cr

【0024】などの重金属は塩化物となり、電気的に不活性化されるか、塩化物として蒸気圧が高くなり蒸発してしまうので、これらの不純物による電気的な悪影響を取り除くことができる。

【0025】さらに、これらの影響を除去することにより酸化中の不純物の存在に起因する結晶欠陥などの二次的な悪影響をも除去することができる。その結果として、シリコン酸化膜の絶縁破壊耐圧を著しく向上できるとともに、比較的低電界から中電界で絶縁破壊を生じ、信頼性で問題となる絶縁破壊不良を除去することができる。

【0026】また、トランス1, 2ジクロロエチレンと酸素との熱分解により得られたCl原子がシリコン酸化膜とシリコン基板界面に存在する未結合で電気的に活性なシリコン原子の未結合手を終端し、電気的に不活性にするため界面準位密度および表面準位密度を著しく低減することができる。

4

は安定な物質であるため、空气中に放出されても分解しにくい。一般に、トリクロロエチレンの代替物質としてドライクリーニング溶剤や油脂洗浄に用いられているメチルクロロフォルムなどは、空气中で半減するのに約6年を要する。これらのガスが成層圏に達するには約10年を要するといわれており、なお、20~25%が成層圏に達する。

【0019】これらの有機塩素は紫外線により塩素ラジカルとなり、連鎖反動的にオゾン層を破壊する。1個の塩素ラジカルは10000個のオゾン層を破壊する能力がある。したがって、これらの有機塩素を用いるに当たっては、水質汚染、オゾン層破壊などの環境破壊を起こしにくく、なおかつ有毒性が低く、さらに良好な電気特性が得られるような物質を選定することが必要である。

【0020】本発明は上述したような点に鑑み、環境破壊を起こさずに界面特性、絶縁特性の優れた高品質のシリコン酸化膜の形成方法の提供を目的とする。

【0021】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決し、目的を達成するため、単結晶シリコン基板を酸化性雰囲気とトランス1, 2ジクロロエチレンの混合雰囲気により熱酸化し、シリコン酸化膜を形成することの特徴とする。

【0022】

【作用】本発明の形成方法により形成されたシリコン酸化膜は、酸化中にトランス1, 2ジクロロエチレンが酸化性雰囲気中の酸素と 380°C 以上で、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HCl} + 2\text{CO}_2$ なる反応を生じ、酸化炉内でHClが形成されるためシリコ

【0023】

【外4】

【0027】通常、トランス1, 2ジクロロエチレンは、常温では液体であり、非反応性ガスをバブリングすることにより、容易に酸化炉内に導入することができる。さらにトランス1, 2ジクロロエチレンは、取扱いには注意を要するものの、塩素または塩化水素に比すれば格段に毒性が低く、また常温では腐食性も小さく、安定している。このため、配管はテフロン等などでよく、また、ソース自体をユースポイントの近くに設置することができるため、取扱いが容易でかつ安全性が非常に高い。

【0028】また、環境保護の面からもトランス1, 2ジクロロエチレンは、オゾン層破壊の程度を示す指標であるODP (Ozone Depletion Potential)が0.0001以下であり、空气中に放出された場合の半減に要する分解時間は4日と短い。したがって、成層圏に達する確率はほぼ0である。

【0029】また、トランス1, 2ジクロロエチレンの

ごとき薬品は蒸気圧がやや高く、分類によれば可燃性があるため、本発明に示す用途以外の油脂洗浄などに使用することは極めて難しく、その使用量は本発明のごとき用途を考えれば大きいとはいえず、このことから環境破壊を引き起こすことはほとんどない。

【0030】

【実施例】以下に本発明の実施例を図面を用いて説明する。

【0031】図1は本発明の一実施例の半導体製造装置の概要図を示し、これは、ホットウォール型横型電気炉を用いた場合を示す。図1において、1はヒーター、2はプロセスチューブ、3はカンチレバー、4はキャップ、5はポート、6はシリコンウェーハ、7は予備室用ヒーター、8は予備室、9は恒温槽、10はバブラー、11は温度センサー(サーモウェル)、12はトランス1, 2ジクロロエチレン、13は温度検出器、14はマイクロコンピュータ、15は温度コントローラ、16~19は流量制御素子である。

【0032】ここで、トランス1, 2ジクロロエチレン(Trans 1, 2-C₂H₂Cl₂)は純度99.99999%のものを用い、これを合成石英製のバブラー10に充填したものを使用する。このバブラー10内にはサーモウェルが設置しており、ここに温度センサー11を設置できるようになっている。

【0033】バブラー10は恒温槽9内に設置されており、サーモウェル内に設置された温度センサー11で検出された温度は温度検出器13で電気信号に変換され、温度コントローラ15で適温に制御されるようにフィードバック管理されており、20±0.5℃以内に温度管理されている。バブリングは窒素ガスをキャリアガスとして用い

る。

【0034】図2はトランス1, 2ジクロロエチレンの温度(横軸)に対する蒸気圧(縦軸)の関係を示す特性図であり、温度と蒸気圧は比例している。これにより、温度とキャリアガスの流量からトランス1, 2ジクロロエチレン12の発生量が決定される。この関係はマイクロコンピュータ14により記憶、演算され、恒温槽9の温度が変化した場合、直ちにキャリアガスの流量制御素子(マスフローコントローラ)19にフィードバックされ、常に発生量は一定に制御される。

【0035】本実施例ではキャリアガスに窒素N₂を用い、500cc/分でバブリングした。このとき、トランス1, 2ジクロロエチレン12の発生量は746mg/分となる。このトランス1, 2ジクロロエチレン12を含んだキャリアガスは23~25℃の常温中で、酸素ガス300cc/分と混合され、900℃に加熱保持された予備室8に導入される。

【0036】この予備室8の反応室は高純度合成石英で形成されている。この予備室8でトランス1, 2ジクロロエチレン12は酸素O₂と反応し、熱分解を生じ、HCl

と炭素ガスになる。この後、熱分解により生じたHClは反応室内に導入される。この反応室において酸化性雰囲気である酸素11700cc/分および水素6000cc/分と混合される。

【0037】ここで、酸素はトランス1, 2ジクロロエチレンとの反応に寄与するとともに、水素H₂とも燃焼反応を生じ、酸化性雰囲気としては水蒸気が発生する。もちろん、本実施例のごとき予備室を用いず、直接反応室内でトランス1, 2ジクロロエチレンと酸素ガス12000cc/分、水素6000cc/分と混合してもよい。

【0038】図3はトランス1, 2ジクロロエチレンを添加した酸化の温度、ガス、処理時間のシーケンスを示す図である。酸化温度は900℃であり、酸化時間は8分30秒である。トランス1, 2ジクロロエチレンは必ず酸素ガスとともに導入しなければならない。もし酸素の量が不足した場合は、反応により猛毒のホスゲンが発生すると同時に、炭素が析出するので必ずトランス1, 2ジクロロエチレンに対し十分な量の酸素を供給する必要がある。ただし、本実施例では予備室8にトランス1, 2ジクロロエチレン12導入時に、反応に十分な酸素を供給しているので問題ない。この処理により単結晶シリコン上には膜厚20nmのシリコン酸化膜が成長する。

【0039】図4は本実施例により形成した膜厚20nmのシリコン酸化膜を絶縁膜に持つMOS型容量のシリコン酸化膜中の固定電荷密度を示す特性図である。横軸にはトランス1, 2ジクロロエチレン添加量(重量%)、縦軸には固定電荷密度をプロットしている。トランス1, 2ジクロロエチレン添加量0重量%は、従来のパイロフェニックス水蒸気酸化を意味している。図4の特性図からわかるように、固定電荷密度はトランス1, 2ジクロロエチレンの添加とともに減少し、2.5~5重量%の範囲で最も減少し、その後は漸次増加する。しかし、いずれの添加量においても従来のパイロジェニック水蒸気酸化に比べ低く、膜中に固定電荷の少ない良好なシリコン酸化膜が形成されていることがわかる。

【0040】図5はトランス1, 2ジクロロエチレンの添加量(重量%)に対する界面準位の変化を示した特性図である。横軸にはシリコンバンドギャップ内のエネルギー分布、縦軸に界面準位密度をとってある。この特性図からわかるように、界面準位密度は5~7.5重量%で最も低くなることがわかる。

【0041】図6はTDDB(Time Dependent Dielectric Breakdown: 経時絶縁破壊)特性の結果から、偶発不良率Aと初期不良率Bのトランス1, 2ジクロロエチレン添加量依存性を示す特性図である。横軸にはトランス1, 2ジクロロエチレン添加量(重量%)、縦軸に不良率(%)をとってある。ここで、偶発不良率Aは長期信頼性を確保する上で最も重要な要因の1つであり、その発生は不純物によるウィークスポットの発生によるものとされる。図6からトランス1, 2ジクロロエチレン添

加量2.5~7.5重量%で最も不良率が低くなることがわかる。

【0042】図7は絶縁破壊に至る電荷量(Q_{BD} : Charge to Breakdown)のトランス1, 2ジクロロエチレン添加量依存性を示した特性図である。横軸にはトランス1, 2ジクロロエチレン添加量(重量%)、縦軸に絶縁破壊に至る電荷量をとってある。ここで、絶縁破壊に至る電荷量が大きいほど信頼性の高いシリコン酸化膜が得られる。図7から絶縁破壊に至る電荷量はトランス1, 2ジクロロエチレン添加量の増加とともに大きくなっていることがわかる。これらのトランス1, 2ジクロロエチレンによる界面特性、絶縁破壊特性の改善を、図8のトランス1, 2ジクロロエチレン添加酸化の機構を示す図を用いて説明する。

【0043】トランス1, 2ジクロロエチレンは酸素と混合され熱分解した後、HClとなる。Si(シリコン)基板21はシリコン酸化膜形成前にはウェーハ洗浄を受けるが、通常これらの洗浄によりシリコン表面には0.7~1.3 nm程度の薄い自然酸化膜22が形成される。この自然酸化膜22は洗浄中の不純物(主として重金属)23を含み、膜質としては良いとはいえない(図8(A))。

【0044】すなわち、不純物23を含んだ上、シリコン未結合手を多数含んだ不完全なシリコン酸化膜24であるといえる(図8(B))。

【0045】このまま、このシリコン基板21上に従来のパイロジェニック水蒸気酸化で酸化膜を形成すると、形成された酸化膜は自然酸化膜22中の不純物23を取り込んだ酸化膜となり、絶縁破壊耐圧および界面特性の良好なものが得られにくい。これに対し、トランス1, 2ジクロロエチレンを添加することで(図8(C))、分解反応により生じたHClが酸化の初期の段階で、シリコン基板21の表面の汚染物質を含んだ自然酸化膜22をエッチングするとともに、自然酸化膜22中の重金属、アルカリイオン等をゲッタリングする(図8(D))。

【0046】この自然酸化膜23をジャストエッチした状態で、酸化反応がエッチング反応に対し支配的となり、非常に清浄なシリコン基板21上に清浄なシリコン酸化膜24が形成される(図8(E))。

【0047】このとき、ほぼ自然酸化膜23がジャストエッチされるトランス1, 2ジクロロエチレンの添加量は、自然酸化膜厚が0.7~0.9 nmの場合、2.5~7.5重量%となることを発明者らは見出した。これ以上、過剰にトランス1, 2ジクロロエチレンを添加した場合、逆にHClによるシリコン基板のオーバーエッチが生じ、シリコン基板の表面荒れ25を発生し、界面特性、絶縁破壊特性ともに劣化する(図8(F))。もちろん、自然酸化膜厚が厚い場合には、最適添加量はさらに多くなることはいうまでもない。

【0048】図9は自然酸化膜厚が1.1~1.3 nmの場合のTDD B特性の偶発不良率のトランス1, 2ジクロロエ

チレン添加量依存性を示した特性図である。横軸にはトランス1, 2ジクロロエチレン添加量(重量%)、縦軸に偶発不良率(%)をとってある。自然酸化膜厚が0.7~0.9 nmの場合、偶発不良率が最低になるのは5重量%付近であったが、この場合、10重量%でも不良率は低下している。この結果は発明者らの検討結果を裏づけている。

【0049】また、発明者らの検討によれば、トランス1, 2ジクロロエチレンは酸化処理の当初から酸化処理の終了まで添加してもよいが、シリコン酸化膜の特性を決定しているのは酸化の初期の段階であることがわかった。このため、トランス1, 2ジクロロエチレンを添加し、自然酸化膜がエッチングされ、酸化が5 nm程度進行すれば、もはやトランス1, 2ジクロロエチレンの効果は顕著ではなくなる。

【0050】もちろん、雰囲気中に存在する重金属やアルカリイオンのゲッタリングに対しては、トランス1, 2ジクロロエチレンは依然効果を発揮すると考えられるが、シリコン基板表面での反応への寄与分は小さいため、トランス1, 2ジクロロエチレンの添加を酸化が5 nmまで進行するまでに限定することができる。これにより、トランス1, 2ジクロロエチレンの使用量を著しく抑制することが可能となる。

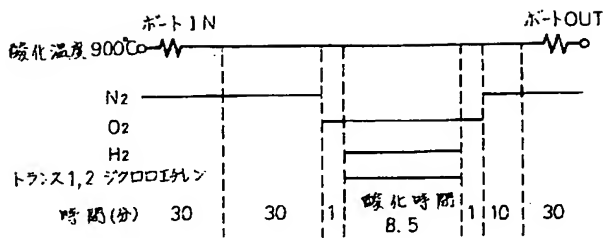
【0051】図10は酸化初期にのみトランス1, 2ジクロロエチレン添加を行うシリコン酸化膜形成の温度、ガス、処理時間のシーケンスを示す図である。また図11は、このように酸化膜が5 nmまで成長する間のみトランス1, 2ジクロロエチレンを添加した(本実施例の場合、約100秒間)場合のMOS型容量の絶縁不良率のトランス1, 2ジクロロエチレン添加濃度依存性を示した特性図である。横軸にトランス1, 2ジクロロエチレン添加量(重量%)、縦軸に不良率(%)を示す。この図からわかるように、酸化の初期のみトランス1, 2ジクロロエチレンを添加した場合でもトランス1, 2ジクロロエチレンの添加とともに不良率は低下しており、本形成方法の有効性が示されている。なお、本実施例では、酸化性雰囲気を経たパイロジェニック水蒸気雰囲気で乾燥、酸素雰囲気中においても同様の効果が得られることはいうまでもない。

【0052】なお、本発明において有機塩素のオゾン層破壊の危険性を指摘しており、本発明のトランス1, 2ジクロロエチレンについては、ODPが0.0001以下でありオゾン層破壊を起こしにくいことを示しているが、本発明のごとき酸化用途においては薬品は密閉した石英バブラー中に貯蔵され、なおかつ使用に際しては380℃以上の温度で酸素と反応し、 $C_2H_2Cl_2 + 2O_2 \rightarrow 2HCl + 2CO_2$ の形に完全に分解され、その際生じたHClは水スクラバーなどにより完全に除去できるため、環境破壊のおそれは極めて低い。

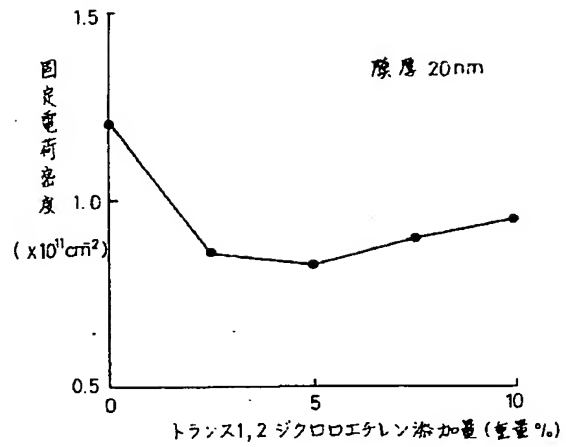
【0053】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によるシリ

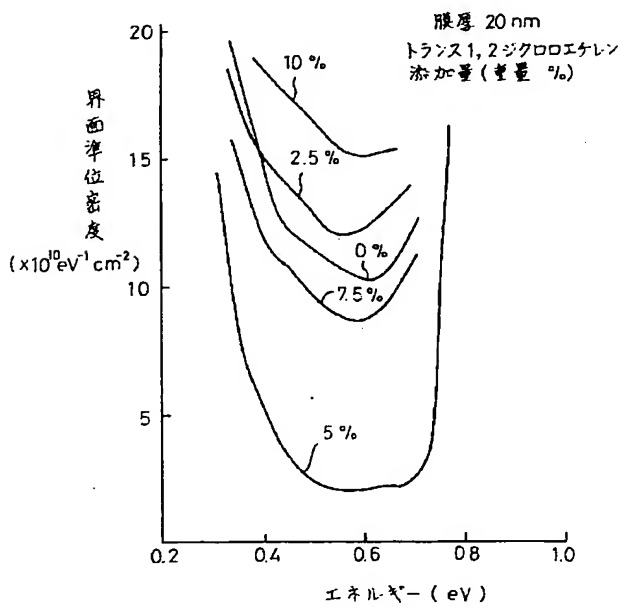
【図3】



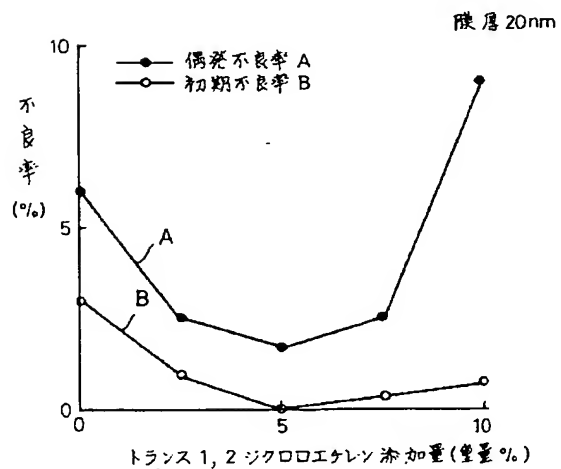
【図4】



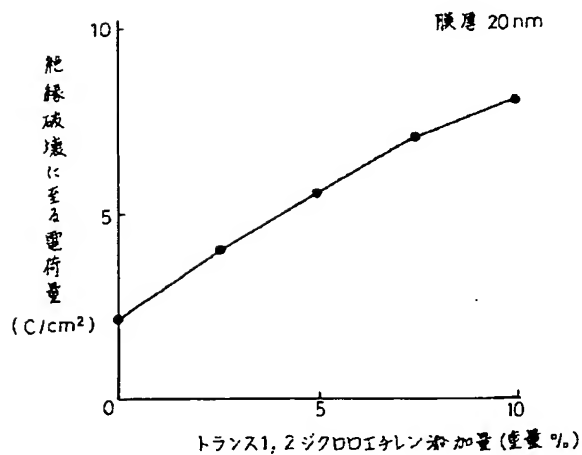
【図5】



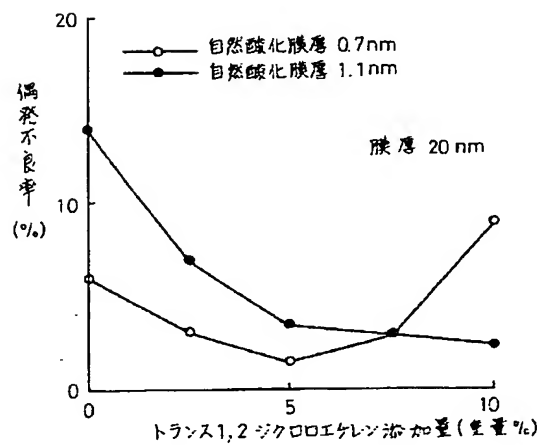
【図6】



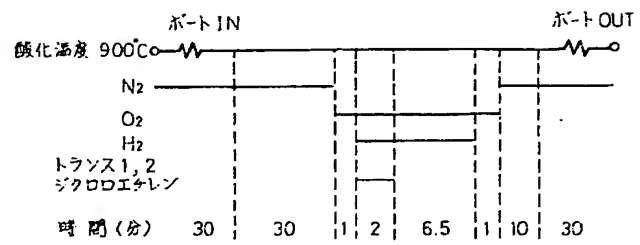
【図7】



【図9】



【※ 10】



【 1 1 】

